

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03097623
PUBLICATION DATE : 23-04-91

APPLICATION DATE : 11-09-89
APPLICATION NUMBER : 01232947

APPLICANT : IDEMITSU KOSAN CO LTD;

INVENTOR : SHIMAKAWA HAJIME;

INT.CL. : C01G 23/04 B01D 53/36 B01J 23/52 C01B 13/36

TITLE : PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE FOR FIXING GOLD SUPERFINE GRAINS

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain titanium oxide carrying highly dispersed gold superfine grains by adding the titanium oxide having specified properties and/or hydrated titanium oxide to a neutral aq. soln. of gold compd. in the presence of a carboxylic acid or its salt and heating the formed gold compd. carrying titanium oxide or hydrated titanium oxide.

CONSTITUTION: The titanium oxide, amorphous or of anatase type, having $\leq 500\text{nm}$ average grain diameter and/or hydrated titanium oxide are added to a neutral aq. soln. of gold compd. in the presence of a carboxylic acid or its salt to deposit the gold precipitate on the titanium oxide and/or hydrated titanium oxide, and the gold compd. carrying material is then heated. The specific surface of the titanium oxide and/or hydrated titanium oxide is preferably controlled to $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$. Chloroauric acid, sodium chloroaurate, gold cyanide, gold potassium cyanide, etc., are exemplified as the gold compd., and citric acid, oxalic acid, succinic acid, etc., as the carboxylic acid.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japlo

⑫ 公開特許公報(A) 平3-97623

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月23日

C 01 G 23/04
B 01 D 53/36
B 01 J 23/52
C 01 B 13/36

1 0 4

B 7158-4G
Z 8616-4D
A 8017-4G
6939-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 金超微粒子固定化酸化チタンの製造法

⑯ 特 願 平1-232947

⑰ 出 願 平1(1989)9月11日

⑱ 発 明 者 春 田 正 毅 大阪府池田市鉢塚1-2-22
⑱ 発 明 者 小 林 哲 彦 大阪府池田市五月丘3-4-13-143
⑱ 発 明 者 坪 田 年 大阪府池田市五月丘3-4-13-123
⑱ 発 明 者 中 原 佳 子 大阪府池田市荘園1-9-20
⑱ 発 明 者 島 川 一 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
⑳ 復 代 理 人 弁 理 士 久 保 田 藤 郎
㉑ 出 願 人 出 光 興 産 株 式 有 限 公 司 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉒ 代 理 人 弁 理 士 久 保 田 藤 郎

明 細 書

1. 発明の名称

金超微粒子固定化酸化チタンの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶系が非晶質またはアナターゼ型で、かつ平均粒子径が500Å以下である酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを、カルボン酸またはその塩の存在下に、金化合物の中性水溶液に添加することにより、酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に金沈澱物を担持し、続いてこの担持物を加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化チタンの製造法。

(2) 酸化チタンおよび／または水和酸化チタンが、50m²/g以上の比表面積を有するものである請求項(1)記載の金超微粒子固定化酸化チタンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金超微粒子固定化酸化チタンの製造法に関し、詳しくは金超微粒子が酸化チタン上に非

常に高分散に担持されており、低温酸化触媒、低温還元触媒、ガスセンサー、顔料などに有効に利用することのできる金超微粒子固定化酸化チタンを製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、金は化学的活性に乏しい金属の代表と考えられてきたが、これを粒径10nm以下の超微粒子状にして、鉄、コバルト、ニッケル等の金属酸化物上に分散・担持すると、極めて優れた触媒となることが、本発明者らによって報告されている(Chemistry Letters, pp405-408(1987), 表面化学 8, 407-414(1987), Chemistry Express 3, 159-162(1988), J. Catalysis 115, 301-309(1989))。

このような金超微粒子固定化金属酸化物の調製法として、①共沈法(特開昭60-238148号公報)、②均一析出沈澱法(特開昭62-155937号公報)、③滴下中和沈澱法(特開昭63-252908号公報)、④還元剤添加法(特開昭63-252908号公報)、⑤pH制御中和沈澱法(特開昭63-252908号公報)等の方法が本発明者らによって開発されている。

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ一長一短があり、超微粒子状にして担持しうる金の重量や担体の種類に制約があり、例えば化粧料やガスセンサーなどに用いることは事実上不可能であった。

このような従来の問題点を解消するものとして本発明者らは先に、金超微粒子固定化酸化物を調製するに際して、金化合物と水溶性金属塩を溶解した水溶液を、アルカリ性水溶液で中和して共沈物を得る際、または共沈物の生成後に、カルボン酸またはその塩を添加、熟成し、次いで加熱することにより、金超微粒子の凝集を抑制し、極めて微細な金超微粒子を均一に強固に担持できることを見出し、この知見に基づいて出願を行なっている(特願平1-73603号)。

この発明においては、水溶性金属塩として硫酸チタン、三塩化チタンなどを用い、金化合物とともに共沈させて金超微粒子固定化酸化物(酸化チタン)を調製している。

このようにして得られた金超微粒子固定化酸化

物は、酸化触媒、還元触媒、ガスセンサー、顔料などとして優れた特性を有するものの、一酸化炭素酸化触媒活性は0℃でも100%であったが、金超微粒子の高分散化の指標となる水素酸化触媒活性(転化率50%になる温度)は45~76℃とまだ高いものであった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記従来の問題点を解決するためにさらに研究を進めた結果、上記の如き共沈法ではなく、予め調製した特定の性状を有する酸化チタンおよび/または水和酸化チタンの超微粒子またはこれらをセラミック成型体(ビーズ、ハニカム等)にウオッシュコートしたものに、直接、金を超微粒子状にして高分散に担持させる方法を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、結晶系が非晶質またはアナターゼ型で、かつ平均粒子径が500Å以下である酸化チタンおよび/または水和酸化チタンを、カルボン酸またはその塩の存在下に、金化合物の

中性水溶液に添加することにより、酸化チタンおよび/または水和酸化チタン上に金沈着物を担持し、続いてこの担持物を加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化チタンの製造法を提供するものである。

本発明では、担体として酸化チタンまたは水和酸化チタンあるいはこれらの混合物を用いる。

ここで酸化チタンまたは水和酸化チタンとしては、結晶系が非晶質またはアナターゼ型のものが用いられる。これ以外の結晶系のものが混在すると、触媒活性が低下するため好ましくない。

さらに、酸化チタンまたは水和酸化チタンとしては、平均粒子径が500Å以下、好ましくは50~400Åのものが用いられる。平均粒子径が500Åを超えたものであると、担体としての比表面積が低くなり、その結果、触媒活性が低下するため好ましくない。

本発明においては、担体として上記の如き酸化チタンまたは水和酸化チタンあるいはこれらの混合物を、ビーズ、ハニカム等のセラミック成型体

にウオッシュコートしたものをを用いてもよい。担体である酸化チタン超微粒子をこのような成型体にコーティングすると、酸化チタン超微粒子表面の露出部分が多くなるため、排ガス浄化用触媒として効率のよい状態で使用することができる。

また、酸化チタンまたは水和酸化チタンとしては、比表面積が50ml/g以上、好ましくは100ml/g以上のものが用いられる。比表面積が50ml/g未満のものであると、金を高分散に担持できるサイトが減少し、その結果、触媒活性が低下するため好ましくない。

このような超微粒子状酸化チタンまたは水和酸化チタンは、例えば特開昭61-201604号公報に記載された方法により得ることができる。

本発明では、まず金化合物を溶解させた水溶液を攪拌下、pH5~9、好ましくは6~8に調整して、金化合物の中性水溶液を調製する。第1図に示した如く、pHがこの範囲内で、一酸化炭素酸化触媒活性および水素酸化触媒活性が高くなる。これは、金粒子がこのpH範囲内でのみ微細な粒

子で沈殿するからであると考えられる。

ここで金化合物として具体的には、例えば塩化金酸 (HAuCl_4)、塩化金酸ナトリウム (NaAuCl_4)、シアン化金 (AuCN)、シアン化金カリウム ($\text{K[Au(CN)}_2\text{)]}$)、三塩化ジエチルアミン金酸 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH} \cdot \text{AuCl}_3$) 等の水溶性金塩が挙げられる。

また、上記水溶液の中和のために用いるアルカリ性水溶液としては、通常、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等を含有する水溶液を用いることができる。

さらに、金化合物水溶液は、金化合物の濃度を $1 \times 10^{-2} \text{mol/l} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 程度とすることが好適である。また、金化合物水溶液の温度は、 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

次に、このようにして得られた金化合物の中性水溶液に、前記酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを、カルボン酸またはその塩の存在下に添加する。

より具体的には、このようにして得られた金化合物の中性水溶液に、前記酸化チタンおよび／ま

たは水和酸化チタンを攪拌下投入した後、または投入する前に、カルボン酸またはその塩を添加する。

この場合、添加直後の pH が $5 \sim 9$ 、好ましくは $6 \sim 8$ になるように、カルボン酸またはその塩の種類と使用量を調節する。 pH がこの範囲内であると、一酸化炭素酸化触媒活性および水素酸化触媒活性が高くなる。これは、金粒子がこの pH 範囲内でのみ微細な粒子で沈殿するからであると考えられる。カルボン酸の水素イオンで pH をこの範囲内に調節する。

ここでカルボン酸またはその塩としては、グリコール酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$)、シュウ酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{COOH}$)、乳酸 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$)、マロン酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$)、マレイン酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$)、コハク酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$)、リンゴ酸 [$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$]、酒石酸 [$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$]、クエン酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$) およびそれらのカリウム、ナトリウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバ

ルト、ニッケル等の塩を挙げることができる。

カルボン酸またはその塩の添加量は、使用する化合物の種類、添加方法等に応じて変わり得るが、通常、担持すべき金のモル数に対して1倍モル以上とすればよく、解離しにくい化合物の場合には30倍モル程度まで添加することもできる。

また、解離しやすいカルボン酸塩、例えばクエン酸3ナトリウムを使う場合には、水溶液の pH が Na^+ イオンの追加で大きく変動しない範囲に抑えるようにする。

なお、酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを金化合物の中性水溶液に投入した後に、カルボン酸またはその塩を添加する場合は、酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを金化合物の中性水溶液に投入した後、1時間程度以内、好ましくは30分程度以内に、カルボン酸またはその塩を添加することが好ましい。

カルボン酸またはその塩の具体的な添加方法および添加量については、水溶液の pH 、カルボン酸またはその塩の解離平衡等を考慮して決定すれ

ばよく、水溶液中において、解離して生じるカルボン酸イオンが $0.0001 \text{mol/l} \sim 0.01 \text{mol/l}$ の範囲となるようにすることが好ましい。カルボン酸イオン量が 0.01mol/l を超えると、カルボン酸イオン量が酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの表面にほぼ全面的に吸着され、液相内に残存する金錯イオンの吸着を阻害してしまう。また、液相中で金錯イオンを還元してコロイド状金粒子を生成してしまうので、酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に有効に担持される金の量が減少するという問題を生じる。一方、カルボン酸イオンの濃度が 0.0001mol/l 未満であると、酸化チタンおよび／または水和酸化チタンに吸着されるカルボン酸イオンの量が少なく、金水酸化物の凝集を防ぐ効果を十分に発揮することができない。

カルボン酸塩として、例えばクエン酸ナトリウムのように解離しやすいものを用いる場合には、一度に大量に添加すると、クエン酸イオンの液相^(濃度)一時的に 0.01mol/l を超えるので、徐々に添加することが好ましい。

但し、クエン酸マグネシウムの場合は、解離しにくいので、一度に全量添加してもその一部しかクエン酸イオンとして解離しないので、極めて取扱いが容易である。例えば、 $pH=9.6$ ではクエン酸イオンとクエン酸マグネシウムとの比は、 $1:17$ であり、添加したクエン酸マグネシウムの $1/18$ だけが、クエン酸イオンに解離する。このクエン酸イオンが、沈澱物上に吸着され、液相から消失すると、その分だけ解離が起こり、クエン酸イオンが補給される。このように、解離平衡と pH を考慮して、クエン酸イオンの濃度が常に $0.0001\text{mol/l} \sim 0.01\text{mol/l}$ の範囲となるように制御すればよい。

本発明の方法では、上記した操作終了後、得られた溶液を30分程度以上攪拌して熟成することが好ましい。熟成終了時の溶液の pH は $6 \sim 9$ 程度とすることがより好ましい。

本発明では、金化合物の水溶液およびカルボン酸またはその塩の添加操作は、 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 程度の温度で行なうことが好ましい。

粒径分布が狭くなり、金超微粒子が酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に均一に担持されたものとなる。

第1図は、カルボン酸またはその塩により調整した金化合物の水溶液の熟成時の pH に対して、得られた金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの酸化触媒活性に及ぼす影響を示したグラフである。図中、縦軸の $T_{1/2}[\text{H}_2]$ 、 $T_{1/2}[\text{CO}]$ はそれぞれ水素または一酸化炭素の転化率が50%となる温度を示す。なお、 $T_{1/2}[\text{CO}]$ の pH $6 \sim 9$ の範囲では 0°C で転化率が100%となっており、極めて活性が高いことが判る。水素の転化温度も pH $6 \sim 8$ の範囲で最低となり、この範囲で最も活性が高いことが判る。

また、第2図はクエン酸マグネシウムの添加量と、触媒活性との関係を示したグラフである。図中、水溶液の pH が 8.5 の場合はクエン酸マグネシウムの添加量が H_2AuCl_4 のモル数の6倍以上では触媒活性が高い水準で飽和し、 pH が 7 の場合は3倍以上では触媒活性が高い水準で飽和している

金化合物の使用量は、酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に担持させる金超微粒子の量によって決定される。担持量の上限は、使用する酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの種類やその形状、比表面積等によって異なるが、通常は全金属中の金の原子%で $0.5 \sim 10\%$ ($1 \sim 40$ 重量%)程度まで担持させることができる。

このようにして、酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に金沈澱物を担持する。

続いて、上記した方法で得られた金化合物担持酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを、充分に水洗後、加熱することによって、生成した金の水酸化物が分解されて金となり、酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に金が均一に超微粒子として析出し、強度に固定される。なお、この際の加熱温度は $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、加熱時間は $1 \sim 24$ 時間程度とすればよい。

以上の如き本発明の方法によって得られる金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンでは、金超微粒子の粒子径が小さく、かつ

ことを示している。

第2図からは、カルボン酸またはその塩の添加量が、担持すべき金のモル数に対し、約5倍モル以上であると、水素酸化触媒活性が高水準で一定になることが判る。

さらに、第3図は担体中の金含有量が金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの酸化触媒活性に及ぼす影響を示したグラフである。担体中の金含有量が 1atm\% 以上であれば、一酸化炭素酸化触媒活性、水素触媒活性ともに高水準で飽和することが判る。なお、図中において水素(H_2)の触媒活性を示すグラフの肩に付された数字は、クエン酸マグネシウムの金に対する添加モル数を示したものである。

本発明の方法で得られる金を高分散に担持した酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、低温酸化触媒、低温還元触媒、ガスセンサー、原料等の各種用途に使用することができる。

例えば、本発明の金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、 300°C 以下の

比較的低温で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパン等の燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので微粒子状のまま、あるいはこれらをビーズ、ハニカム等のセラミック成型体にウオッシュコートしたものに、直接、金を超微粒子状で高分散に担持させて、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加熱器用の酸化触媒体として用いることができる。また、石油ストーブ、石油ファンヒーター、ガスファンヒーター用排ガス浄化触媒体として、空調機器用空気浄化フィルターとして利用することができる。その他、塗料工業等における溶剤酸化処理用触媒体や工場排ガス用触媒体などとして用いることができる。

ここで酸化触媒として用いる場合には、金を0.5～10原子%程度含む金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンが好ましい。特に一酸化炭素を0℃以下の温度で酸化する場合には金水酸化物を担持した前駆体を200～500℃程度の温度で加熱したものが好ましい。

また、本発明の金超微粒子固定化酸化チタンお

よび／または水和酸化チタンは、 NO 、 NO_2 等の窒素酸化物を水素、一酸化炭素等で還元するための触媒としても有用である。

さらに、本発明の金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、室温前後の比較的低い温度においても極めて高い酸化触媒活性を有するので、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素等の可燃性ガスに対するセンサー素子としても利用することができる。可燃性ガスセンサー素子として利用するには、例えば、コイル状の白金線等を金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの焼結体で被覆するか、あるいは板状のサーミスタ上に厚膜状の金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタン層を形成させるなどすればよい。これらのセンサー素子が、可燃性ガスを含む空気に触れると、センサー素子表面で、可燃性ガスが燃焼し、燃焼熱が発生する。このため、粒状物で被覆した白金線では、白金線の温度が上昇して、電気抵抗が高くなるので、可燃性ガスを検知することができる。

また、サーミスタ上に厚膜を形成する場合には、燃焼後の温度上昇を直接サーミスタで検出することができる。

また、本発明の金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、金超微粒子の粒子径、形状等により特有の赤紫、青紫、紺色等を呈するので、化粧料、絵の具、釉薬などの顔料としても使用することができる。

(実施例)

次に本発明を実施例により詳しく説明する。
製造例(超微粒子状酸化チタンの製造)

原料のチタンテトライソプロポキサイド($\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$)を189g/hrで、キャリアーガスとしての窒素ガス1.05Nml/hrとともに、130℃に加熱したペーパライザーに導入し、原料を完全に気化せしめた。

一方、1200g/hrの水を窒素ガス2.26Nml/hrとともに、450℃に加熱したペーパライザーに導入し、加熱水蒸気を調整した。この加熱水蒸気を、気化させた原料と同時に、内径30mmの反応器に導

入し、260℃で加水分解反応を行なわせ、超微粒子状の酸化チタンを得た。

この超微粒子を電子顕微鏡により観察したところ、一次粒子径(平均粒子径)200Åであった。

また、この超微粒子はX線回折パターンによって、非晶質であることが確認された。さらに、窒素ガスを用いたBET法により比表面積を調べたところ、130 m²/gであった。

実施例1

塩化金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)0.273g(0.00066モル)を、120℃の水で溶解した水溶液に、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)水溶液を滴下して、pHを6.9とした。続いて、上記製造例で得られた超微粒子状の酸化チタンを真空乾燥した酸化チタン超微粒子1.0gを加え、5分後、クエン酸マグネシウム($\text{Mg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$)飽和水溶液(6.0g/l)を100 ml(クエン酸イオン0.00066×6モル)添加し、1時間攪拌を続けながら、熟成した。熟成終了時の水溶液のpHは7.8であった。得られたスラリーを濾過し、十分に水洗後、真空乾燥し、さらに空気中

において400℃で5時間焼成することにより、Au担持TiO₂(原子比: Au/Ti=1/19)触媒を得た。

この触媒を70~120メッシュにふるい分けしたものを、0.20g用い、一酸化炭素または水素を1容積%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素または水素に対する酸化触媒活性を調べた。その結果を、酸化反応率が50%になる温度($T_{1/2}[\text{CO}]$, $T_{1/2}[\text{H}_2]$)で第1表に示した。

実施例2

実施例1において、酸化チタン超微粒子として製造例で得られた超微粒子状の酸化チタンを120℃で1時間乾燥したものを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1において、酸化チタン超微粒子として製造例で得られた超微粒子状の酸化チタンを550℃で1時間焼成したものを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。この酸化チタン超微粒子の結晶系はアナターゼ型であった。結

果を第1表に示す。

比較例1

実施例1において、酸化チタン超微粒子として製造例で得られた超微粒子状の酸化チタンを1200℃で1時間焼成したものを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。この酸化チタン超微粒子の結晶系はルチル型であった。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、酸化チタン超微粒子として西独デグサ社製の酸化チタン超微粒子(P-25, 結晶系: アナターゼ+ルチル型)を使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1において、酸化チタン超微粒子として大工試製高純度酸化チタン超微粒子(結晶系: アナターゼ+ルチル型)を使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

比較例4

実施例1において、酸化チタン超微粒子として製造例で得られた超微粒子状の酸化チタンを1200℃で10時間焼成したものを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なった。この酸化チタン超微粒子の結晶系はルチル型であり、焼結が進み、その粒子径は800Åとなっていた。結果を第1表に示す。

第1表

	酸化チタンの性状			酸化触媒活性(℃)	
	結晶系	粒子径(Å)	比表面積(m ² /g)	$T_{1/2}[\text{CO}]$	$T_{1/2}[\text{H}_2]$
実施例1	非晶質	200	130	0℃100%	23.26
実施例2	非晶質	200	130	同上	29
実施例3	アナターゼ	200	65	同上	27
比較例1	ルチル	400	20	57	132
比較例2	アナターゼ+ルチル	400	50	49	106
比較例3	同上	500	120	12	73
比較例4	ルチル	800	12	65	152

(発明の効果)

本発明の製造法によれば、金超微粒子が酸化チタンおよび／または水和酸化チタン上に非常に高分散に担持される。

この金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、低い温度で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパン等の燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加熱器用の酸化触媒として有用であり、排ガス浄化触媒、ガスセンサー素子に用いられる他に、還元触媒としても用いることができる。

特に、50 ml/g以上の比表面積を有する固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンを用いた場合、触媒活性に優れたものとなる。

さらに、この金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンは、特有の色調を有するので、化粧料、絵具、釉薬などの顔料としても有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、カルボン酸またはその塩により調整

した金化合物の水溶液の熟成時のpHに対して、得られた金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの酸化触媒活性に及ぼす影響を示したグラフである。

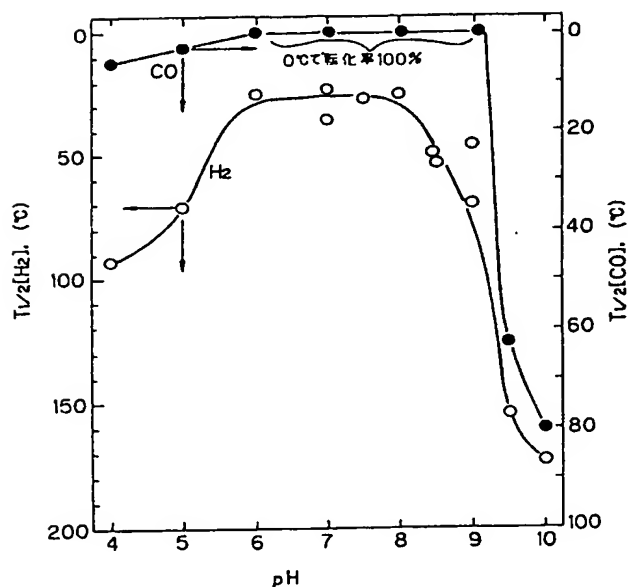
また、第2図はクエン酸マグネシウムの添加量と、触媒活性との関係を示したグラフである。

さらに、第3図は担体中の金含有量が金超微粒子固定化酸化チタンおよび／または水和酸化チタンの酸化触媒活性に及ぼす影響を示したグラフである。

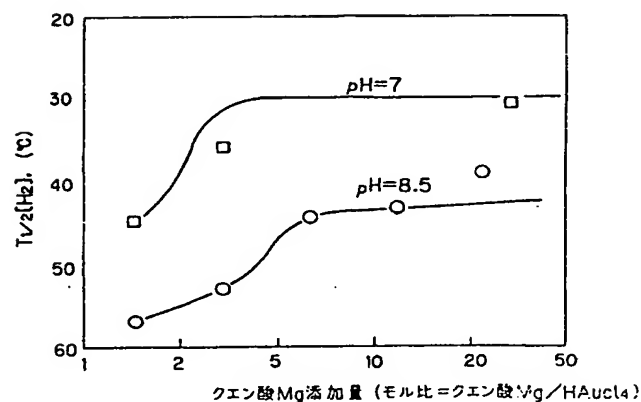
特許出願人 工業技術院長
同 出光興産株式会社
代理人 弁理士 久保田 藤郎



第1図



第2図



第 3 図

